

NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

Patent Number: JP2002042806
Publication date: 2002-02-08
Inventor(s): MURAI TETSUYA
Applicant(s): JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2002042806
Application Number: JP20000219580 20000719
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/48; H01M4/62; H01M10/40
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery having high battery capacity and high safety performance, using a silicon oxide as a negative electrode material.
SOLUTION: The silicon oxide having electron conductive material layers on particle surfaces is used as the negative electrode material for the non- aqueous electrode secondary battery.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-42806

(P2002-42806A)

(43)公開日 平成14年2月8日(2002.2.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 1 M	4/48	H 0 1 M	5 H 0 2 9
	4/62		Z 5 H 0 5 0
	10/40		Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願2000-219580(P2000-219580)

(22)出願日 平成12年7月19日(2000.7.19)

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72)発明者 村井 哲也

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地 日本電池株式会社内

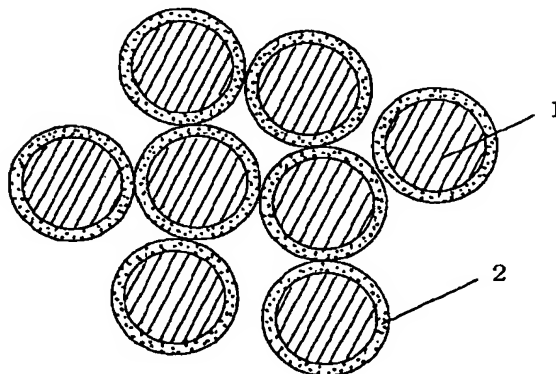
Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ12 AK02 AK03 AK05
AL02 AM02 AM03 AM04 AM06
DJ08 DJ16 EJ01 EJ04
5H050 AA08 AA15 BA17 CA02 CA08
CA09 CA11 CB02 DA10 EA02
EA03 EA04 EA10 FA17 FA18
FA20

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】高電池容量と高安全性能を有する、珪素酸化物を負極材料に用いた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】非水電解質二次電池の負極材料として、粒子表面に電子導電性材料層を備えた珪素酸化物を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】珪素酸化物粒子の表面に電子導電性材料層を備えた負極材料を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】前記電子導電性材料が炭素材料であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】前記炭素材料が低結晶性カーボンであることを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】前記電子導電性材料がリチウム非合金性金属であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池の負極に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ポータブル電子機器の小型軽量化はめざましく、それに伴い電源となる電池に対しても小型軽量化の要望が非常に大きい。このような要求を満足するためにリチウム二次電池などの種々の二次電池が開発され、現在、主にリチウムイオン電池が実用化されている。

【0003】リチウム二次電池は、理論エネルギー密度が他の二次電池と比較して格段に高いため、携帯用電子・電気機器に用いられる高性能電池のみならず、最近では電気自動車用の新型電池として強い関心が寄せられている。この電池の負極材料にはリチウム金属そのものを用いるのが理想であるが、現状では安全性の確保が困難なため、これに変わるものとしてリチウム合金やリチウムイオンをインターカレーとさせる炭素材料などが提案されている。

【0004】リチウムの合金化はこれまでに $LiAl$ を始めとして種々検討されているが、合金の骨格にリチウムが使われるようなこのタイプの合金は、充電-放電時に合金中のリチウム濃度の変化に伴って生じる大きな相変化と体積変化とにより、電極の形状が崩れ、集電効率が低下するという致命的な欠点を有している。他方、炭素負極は既に実用化されているが、これには充・放電容量が小さいという本質的な問題がある。

【0005】このような背景のもと、最近、 Li が格子間に可逆的に挿入-脱離するような珪素酸化物を負極材料として用いる試みがなされた。なかでも SiO 負極は炭素（グラファイト）負極の約 3 倍の容量をもち、非常に魅力的な材料である。

【0006】ただ珪素酸化物は電子導電性が非常に低いため、負極材料として用いるためには珪素酸化物粒子間に電子導電性を持たせなければならない。そのため、例えば図 2 に示すように大量の鱗片状黒鉛などの電子導電性マトリックスを混合させていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】電子導電性を保つためには電子導電性マトリックスを多くしなければならないが、そうすると電池としてのエネルギー密度が低くなり、珪素酸化物のもつ大きな放電容量を十分に活用できない。

【0008】カーボン微粒子などを混合するなど、電子導電性マトリックスである鱗片状黒鉛粒子の粒径を図 3 に示すように小さくして珪素酸化物粒子との接触面積を増大させることも電子導電性向上の一つの手段ではあるが、この場合、黒鉛粒子自身の表面積が増大して電解質との反応性が高まり、発火などの原因となって危険である。

【0009】そこで、本発明の課題は、高電池容量と高安全性能を有する、珪素酸化物を負極材料に用いた非水電解質二次電池を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する、本発明の非水電解質二次電池は、珪素酸化物粒子の表面に電子導電性材料層を備えた負極材料を用いたことを特徴とする。前記電子導電性材料層は、前記珪素酸化物粒子の表面の少なくとも一部に有していれば良い。珪素酸化物は電子導電性が非常に低いために該粒子間に電子導電性を持たせることが必要である。そこで、従来の珪素酸化物と電子導電性マトリックスを混合させて作製した負極材料を用いずに、珪素酸化物粒子の表面に電子導電性材料層を備えた負極材料を用いて、非水電解質二次電池を製作するのである。電池のエネルギー密度が向上し、安全性能も高まる。

【0011】好ましくは上記電子導電性材料に炭素材料を用いたものがよい。炭素材料は、導電性がよく安価で、さらに酸化珪素表面が酸化されて SiO_2 になるのを防ぐことができるからである。

【0012】さらに好ましくは、上記炭素材料が低結晶性カーボンがよい。低結晶性カーボンはリチウムの吸蔵放出に伴う c 軸方向の膨張収縮が黒鉛とくらべ小さいために、粒子間同士の導電性が良好に保たれるからである。

【0013】また、好ましくは、上記電子導電性材料がリチウムと合金化しないリチウム非合金性金属がよい。好ましくは、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、鉄 (Fe)、クロム (Cr)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、バナジウム (V)、ニオブ (Nb) から選択される少なくとも 1 種以上の金属および／又は少なくとも 2 種以上の金属からなる合金が好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の珪素酸化物は、元素組成が珪素 (Si) と酸素 (O) からなる酸化珪素であって、 SiO_x ($0 < x < 2$) で表される珪素の低級酸化物が好ましく、また該酸化珪素に Li をドーピングさせた珪素酸リチウムであってもよい。

【0015】前記珪素酸化物粒子の表面に電子導電性材料層を備えた負極材料は、CVD法または液相法または焼成法を用いて作製することができる。また、ボールミルなど、メカニカルアロイング法により作製することもできる。これらの方法によれば、粒子の表面の少なくとも一部に前記電子導電性材料を被覆することができる。

【0016】好ましくは、CVD法で電池導電性材料を蒸着する。該材料が微粒子にならず導電性と安全性の向上に効果があるからである。さらに、粒子表面積に対する被覆部の割合、すなわち被覆率を調整することも容易である。

【0017】被覆は珪素酸化物、特に低級酸化物が酸化されないように、不活性雰囲気中、例えばアルゴンや窒素などで行うと良い。

【0018】上述したような電子導電性材料層を備えた珪素酸化物を非水電解質二次電池の負極材料として用いる。特に、電子導電性材料で被覆された珪素酸化物の被覆率は、20%以上が好ましい。20%より被覆率が小さいと、十分な電子導電性が得られないからである。

【0019】被覆に用いる前記電子導電性材料としては、炭素材料が好ましい。炭素材料が導電性がよく安価で、さらに酸化珪素表面が酸化され SiO_2 になるのを防ぐからである。さらに好ましくは、低結晶性カーボンである。低結晶性カーボンはリチウムの吸蔵放出に伴うc軸方向の膨張収縮が黒鉛とくらべ小さいために、粒子間同士の導電性が良好に保たれるからである。

【0020】炭素材料以外の好ましい電池導電性材料としては、リチウムと実質的に合金をつくらないリチウム非合金性金属がよい。リチウム非合金性金属としては、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、クロム(Cr)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)などであり、コストや扱いやすさの点から銅(Cu)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、クロム(Cr)、チタン(Ti)、ニオブ(Nb)が特に好ましい。

【0021】これらリチウム非合金性金属の被覆はCVD法、液相法、焼成法などで行う。この場合も、酸化を抑制するため、不活性雰囲気中で行うのが良い。

【0022】前述負極材料以外の電池の材質、形状など、本発明の実施にあたっては特に限定するものではないが、正極活物質としては、例えばコバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)、スピネル型マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)あるいはこれらの複合酸化物など、あるいはマンガン酸化物(Li_xMnO_2)、バナジウム酸化物(V_2O_5 、 VO_2 、 V_6O_{13})、二硫化チタン(TiS_2)、二硫化鉄(FeS_2)、二硫化モリブデン(MoS_2)などを用いることができる。

【0023】セパレータは、ポリエチレンやポリプロピレン製の微多孔膜、あるいはポリエチレンとポリプロピ

レンや他の樹脂膜とを貼り合わせた2層、3層のものなどを用いることができる。

【0024】非水電解液は、混合溶媒を主体とする有機電解液であるが、支持電解質のリチウム塩を溶解させるためには、高誘電率でリチウムイオンとの適度な溶媒和能力を持ち、イオンの移動を妨げない低粘度の有機溶媒が好ましい。また、電池の作動温度で液体でなければならず、凝固点は低く、沸点は高いことが必要である。正極と負極の活物質に対して化学的に安定であることは当然で、さらに電池内での充放電反応にともなう厳しい酸化還元雰囲気にも耐えなければならないものが必要である。これらの条件を満たすため、性質の異なる複数の溶媒を混合して使用する。例えば、高誘電率溶媒として、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、低粘度溶媒としてジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメトキシエタン(DME)、などである。支持電解質は電解液にイオン導電性を与えるために必要で、六フッ化リン酸リチウム(LiBF_4)、過塩素酸リチウム(LiClO_4)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF_4)、六フッ化ヒ酸リチウム(LiAsF_6)のようなリチウム塩などである。

【0025】電池容器の材質についても、特に限定されるものではなく最適なものを用いればよいが、例えば鉄、ニッケル、ステンレス、アルミニウムなどの金属を用いることができる。また、必要に応じて種々の材質を混合させて複合材料としたり、多層構造としても良い。

【0026】電極体の構造は、平板状の正極、負極とセパレータの組み合わせを複数枚積み重ねてなる積層式電極体や、正極と負極とセパレータとを断面円形または楕円形状に巻回してなる巻回式電極体などを用いることができる。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、電子導電性マトリックスが不要となり、珪素酸化物の魅力である高容量を効率よく利用することができ、電池のエネルギー密度を向上させることが可能となる。同時に、電池の安全性能も高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1実施形態を示す図であって、表面に電子導電性材料の被覆部を有する珪素酸化物粒子の形態を示す断面図。

【図2】従来の1実施形態を示す図であって、電子導電性マトリックスに鱗片状黒鉛を用いた時の珪素酸化物の形態を示す断面図。

【図3】比較のための1実施形態を示す図であって、電子導電性マトリックスにカーボン微粒子を用いた時の珪素酸化物の形態を示す断面図。

(4)

6

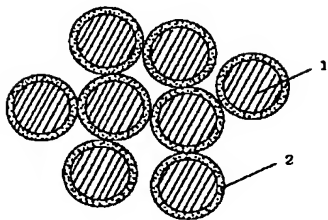
【符号の説明】

- 1 珪素酸化物粒子
2 電子伝導性材料

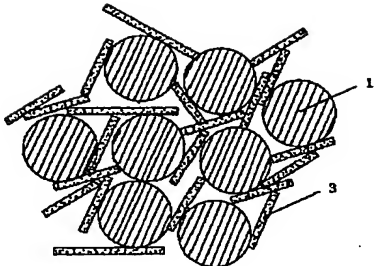
- * 3 鱗片状黒鉛
4 カーボン微粒子

*

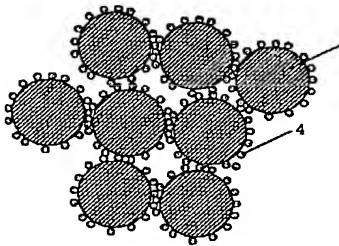
【図1】



【図2】



【図3】



THIS PAGE BLANK (USPTO)